

*Express Mail No. EV 4170558305***Branched polyammonium compounds of high molecular weight and processes for producing said compounds**

Patent number: DE19524867
Publication date: 1997-01-09
Inventor: HAHN MATHIAS DR (DE); JAEGER WERNER DR (DE);
GRAMM JEFFREY DR (US)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); NALCO
CHEMICAL CO (US)
Classification:
- **international:** C08F226/02; C08F226/04; C02F1/56; C07D207/08;
C07D295/04
- **european:** C07D207/08; C02F1/56; C08F226/02
Application number: DE19951024867 19950707
Priority number(s): DE19951024867 19950707

Also published as:

WO9703099 (A1)

US6423801 (B1)

Abstract of DE19524867

The invention pertains to novel water-soluble polyammonium salts which are branched in a specific way, have high molecular weight and are based on unsaturated quaternary ammonium compounds and on suitable linear pre-polymers containing amine groups. The pre-polymers form the backbone and the ammonium salt forms the side chains.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 195 24 867 A 1

21 Aktenzeichen: 195 24 867.8

22 Anmeldetag: 7. 7. 95

43 Offenlegungstag: 9. 1. 97

51 Int. Cl.⁸:

C 08 F 226/02

C 08 F 226/04

C 02 F 1/56

C 07 D 207/08

// (C 08 F 226/02,

222:02, 226:06,

220:54) C 07 D 295/04

DE 195 24 867 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
Nalco Chemical Co., Naperville, Ill., US

74 Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

72 Erfinder:

Hahn, Mathias, Dr., 14557 Wilhelmshorst, DE;
Jaeger, Werner, Dr., 14532 Kleinmachnow, DE;
Cramm, Jeffrey, Dr., Winfield, Ill., US

56 Entgegenhaltungen:

US 53 87 318

US 52 94 352

US 50 32 295

US 45 36 188

EP 02 84 710

Acta Polymerica (1990), 41(2), S. 107-112;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verzweigte Polyammoniumverbindungen mit hohem Molekulargewicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 In der vorliegenden Erfindung werden neuartige wasser-
lösliche, in bestimmter Weise verzweigte Polyammonium-
salze mit hohem Molekulargewicht vorgestellt, die auf
ungesättigten quaternären Ammoniumverbindungen und
geeigneten linearen, Amingruppen enthaltenden Präpolyme-
ren beruhen, wobei die Präpolymere das Rückgrat darstellen
und das Ammoniumsalz die Seitenketten bildet, und die
durch folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



NR

[C]_z

Ihre Herstellung erfolgt durch eine freiradikalische Polymeri-
sation der ungesättigten Ammoniumverbindungen. Derartige
Polymere sind insbesondere bei Verfahren zur Reinigung
kontaminierter Wässer nützlich.

DE 195 24 867 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, wasserlösliche, in bestimmter Weise verzweigte Polyammoniumsalze mit hohem Molekulargewicht und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Derartige Polymere sind bei Verfahren zur Wasserreinigung nützlich.

Die zunehmende Anwendung von wasserlöslichen, kationischen Polymeren und Copolymeren bei Verfahren zur Abwasserbehandlung wie der Entwässerung von Schlamm oder der Reinigung kontaminierten Wassers führt zu neuen Entwicklungen im Bereich der Synthese neuer Arten von Polyammoniumsalzen.

Die Wirksamkeit der Anwendung von stark kationischen Polymeren hängt von dem Molekulargewicht des Polymers, von der Art des gewählten Monomers und von der Architektur der Polymerkette ab.

Die Synthese von wasserlöslichen, polymeren, quaternären Ammoniumsalzen durch eine freiradikalische Polymerisation ist bekannt und führt zu linearen Polymerstrukturen. Ein Beispiel hierfür ist die Lösungspolymerisation von Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid (DADMAC) die in dem US-Patent 3 288 770 oder in dem DD-Patent 127 729 beschrieben ist.

Um besondere Produkteigenschaften zu erhalten oder zur Synthese von Polymeren mit höherem Molekulargewicht werden Copolymerisationen mit polyfunktionalen, quervernetzenden Comonomeren angewandt. Mischungen des Ammoniummonomers mit Bisallylestern von Dicarbonsäuren werden durch eine freiradikalische Initiation in Wasserlösung polymerisiert (DD-Patente 127 729, 128 189 oder 128 247). Solche verzweigten Strukturen werden auch in Übereinstimmung mit der Lehre des FR-Patentes 1 494 438 oder des US-Patentes 3 544 318 erhalten. Hier wurden als kettenverzweigendes Mittel Triallyl- oder Tetraallyl-Ammoniumsalze verwendet. Die benötigten kleinen Mengen an Kettenverzweigungsmitteln werden zu Beginn der Polymerisation zu der Charge zugegeben. Es ist wohl bekannt, daß bei Konzentration des polyfunktionalen Monomers von mehr als 0,1% das erhaltene Polymer teilweise oder vollständig quervernetzt ist. Dies führt zur Unlöslichkeit des Polymers in dem Lösungsmittel (Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1962, S. 196). In dem EP-Patent 0 264 710 wird ein verbessertes Verfahren zur Copolymerisation von DADMAC mit derartigen polyfunktionalen Monomeren vorgestellt. Wird ein Dosierungsverfahren für das Comonomer angewandt, gelingt der Einbau des Comonomers in einem größeren Ausmaß. Auf diese Art ergeben sich Polymere mit höherem Molekulargewicht und das Risiko der Gelbildung im Verlaufe der Polymerisation ist verringert. Im allgemeinen muß für ein erfolgreiches Polymerisationsergebnis ein ziemlich kompliziertes Zugabeprogramm durchgeführt werden.

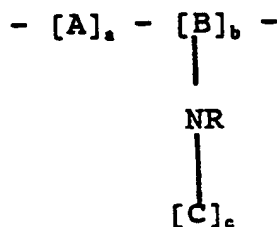
In allen Fällen, bei denen polyfunktionale, quervernetzende Comonomere als Mittel zur Vergrößerung des Molekulargewichtes verwendet werden, besteht jedoch wegen der Möglichkeit der Gelbildung ein technologisches Risiko. Andererseits ist es nicht zu vermeiden, daß neben hochverzweigten Polymerketten mit hohem Molekulargewicht auch Makromoleküle mit einem geringeren Grad an Polymerisation erzeugt werden. Aufgrund der verringerten Aktivität in praktischen Anwendungen des Polyammoniumsalzes ist der Anteil mit niedrigem Molekulargewicht von Nachteil.

Verzweigte Polymere können auch durch ein Pfropf-Copolymerisationsverfahren synthetisiert werden. Dieses Verfahren wurde auch auf die Synthese von DADMAC-Acrylamid-Copolymeren angewandt (G. B. Butler, J. Macromol. Sci. A26, 681 (1989)). Es wird ein Copolymer aus DADMAC und Dihydroxialkyl-Derivaten der Acrylsäure als Präpolymer synthetisiert und unter Benutzung von Ce^{4+} -Salzen als Initiator eine freiradikalische Pfropfung von Acrylamid oder einer Mischung von Acrylamid und DADMAC auf die Präpolymerkette erreicht. Auf jeden Fall werden hohe Konzentrationen des Präpolymers benötigt, um Polymerausbeuten von etwa 80% zu erhalten. Dies ist unter technischen Gesichtspunkten nicht hinnehmbar.

In ähnlicher Weise verzweigte Copolymere von Acrylamid und kationischen Monomeren wie kationischen, modifizierten Acrylestern oder Acrylamiden oder Diallylammoniumsalzen werden durch Copolymerisation von Acrylamid mit Makromonomeren der kationischen funktionalisierten Monomere mit einer Doppelbindung als endständige Gruppe wie in dem US-Patent 5 211 854 beschrieben, synthetisiert.

Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung, neuartige, wasserlösliche, polymere, quaternäre Ammoniumsalze mit insbesondere DADMAC als sich wiederholender Einheit der Polymerkette zu entwickeln, die durch eine kammartige Struktur gekennzeichnet sind, wobei ein DADMAC-Amincopolymer oder irgendein anderes geladene Einheiten erhaltendes wasserlösliches Polyamin die steife Rückgratkette darstellt und das quaternäre Ammoniumsalz, vorzugsweise DADMAC, als Ketteneinheiten in angehängten Seitenketten an dem Rückgrat angeordnet ist. Ein weiteres Ziel ist das Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die allgemeine Struktur der neuartigen, kammartigen Polyammoniumsalze der vorliegenden Erfindung ist in der Formel 1 dargestellt:



Formel 1

Die Indizes a, b und c symbolisieren den Einzelpolymerisationsgrad, wobei a, b und c jeweils Werte zwischen 1 und größer 2×10^4 , vorzugsweise größer 2×10^5 , annehmen.

Die Sequenz $[A]_a-[B-NR]_b$ der Polymerkette stellt das steife Polyamin-Rückgrat und $[C]_c$ die kationischen angehängten Seitenketten dar. Die Sequenz $[A]_a-[B-NR]_b$ kann genauer durch die folgenden Formeln 2—4 beschrieben werden:

5

10

15

20

25

30

35

40

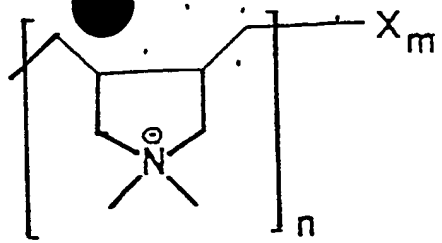
45

50

55

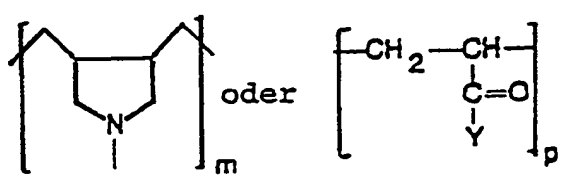
60

65

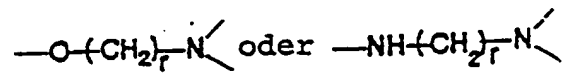


Formel 2

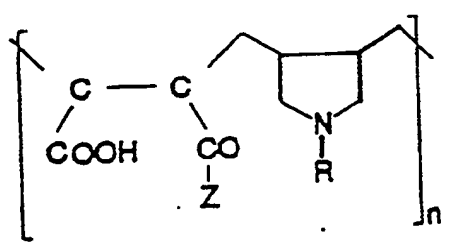
mit X =



und Y =



r = 2 oder 3

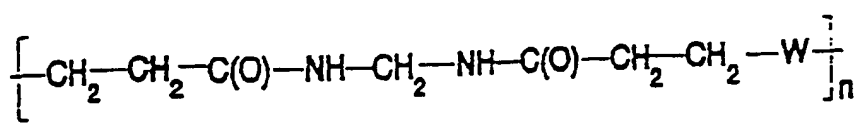


Formel 3

mit Z = -OH, -NRR1 und

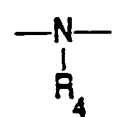
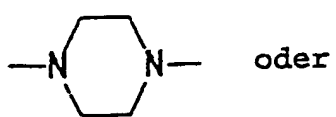
R = H, oder Alkyl-

R1 = H, Alkyl- oder Aryl-



Formel 4

mit W =



R₄ = A Alkyl-, Hydroxyalkyl-

Dabei beschreiben die Indizes n, m und p wiederum die Einzelpolymerisationsgrade der jeweiligen Verbindun-

gen. Dabei nehmen n , m und p Werte zwischen 1 und größer 2×10^4 , vorzugsweise größer 2×10^5 an.

Die Sequenz $[A]_a-[B-NR]_b-$ kann auch ein lineares oder verzweigtes Polyethylenimin darstellen und $[C]_c$ ist eine Polymerkette mit kationischen Einheiten, vorzugsweise DADMAC, als sich wiederholenden Ketteneinheiten.

Das Ziel ist entsprechend der Ansprüche verwirklicht. Die abhängigen Ansprüche beziehen sich bevorzugte Ausführungsformen. Die neuartigen, wasserlöslichen, kammartigen, polymeren, quarternären Ammoniumsalze sind Polymere, die auf ungesättigten quaternären Ammoniumsalzen und insbesondere DADMAC als auch auf einem geeigneten wasserlöslichen Präpolymer beruhen, das aus wenigstens 1 Mol-% bis zu 100 Mol-% aus Aminfunktionen enthaltenden Verbindungen als sich wiederholende Einheit in der steifen Präpolymerkette besteht.

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen wird die Polymerisation mit Lösungen des Monomers von 30-65 Massen-% in Wasser bei Temperaturen von 15–65°C durchgeführt, wobei ein wasserlösliches Präpolymer benutzt wird, das zu 1–100 Mol-% aus Amineinheiten mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 250 000 g/mol als auch aus einem gut geeigneten, freie Radikale erzeugenden Oxidationsmittel besteht.

Bei Anwendung der vorliegenden Erfindung ergeben sich neuartige, kammartige Polyammoniumsalze mit Durchschnittswerten des Molekulargewichts von $> 100\,000$ und vorteilhafterweise $> 500\,000$ g/mol, und zudem ist das Präpolymer vollständig in das endgültige Polymer eingebettet und der Anteil an Homopolymer ist unbedeutend klein.

Aufgrund der neuen, kammartigen Architektur, die aus dem steifen Polyaminingruppen enthaltenden Rückgrat und kationischen, angehängten makromolekularen Seitenketten besteht, unterscheiden sich die erhaltenen neuartigen Copolymere von Polyammoniumsalzen des Standes der Technik durch eine Anzahl an kennzeichnenden Eigenschaften. Die grundlegende Struktur des Präpolymers kann in dem endgültigen Produkt nachgewiesen werden. Es ist möglich, die Molekulargewichte der Copolymere durch die Molekulargewichte und die Konzentration der Pfropfungspunkte des Präpolymers zu kontrollieren. Weiterhin wird die Anzahl der angehängten Ketten durch die Konzentration der pfropfbaren funktionellen Gruppen in dem Präpolymer kontrolliert. Auf diese Art ergibt sich eine breite Veränderlichkeit zur Anpassung der Eigenschaften des kammartigen Polyelektrolyten in Lösung (die Lösungseigenschaft ist der bedeutsame Wechselwirkungsparameter für technische Anwendungen dieser Polymere).

Der drastische Anstieg der intrinsischen Viskositäten im Verlauf der Polymerisation ist ebenfalls eine charakteristische Eigenschaft der neuartigen Polymere. Und für DADMAC als kationisches Monomer der Polymersynthese der vorliegenden Erfindung sind die Copolymere durch Unlöslichkeit in Methanol gekennzeichnet.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf die Polymerisation von DADMAC als ein Beispiel für ein typisches kationisches Monomer. Sie sind nicht als Einschränkung für den ausschließlichen Gebrauch dieses Monomers für die vorliegende Erfindung gedacht.

Beispiel 1

In einem 1 l Glasreaktor, der mit einem Ankerrührer aus rostfreiem Stahl versehen ist, wurden 200 g einer 60%igen wäßrigen Lösung von DADMAC mit 6 g einer 50%igen wäßrigen Lösung eines Zugabeproduktes aus Methylen-bis-Acrylamid und Diethylen-Diamin (MBAAPIP, die Polyaminmenge entspricht einer Aminkonzentration von 0,07 mol/l) gemischt. Die Mischung wurde auf 25°C temperiert und mit Stickstoffgas 30 Minuten durchgeblasen. Der pH der Lösung wurde daraufhin durch Zugabe von Ätznatron auf 9,5 eingestellt, bevor 0,9 g Ammoniumpersulfat (0,02 mol/l) innerhalb von 15 Minuten als 10%ige Lösung in Wasser zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur für 8 Stunden und bei einer Rührergeschwindigkeit von 30 min^{-1} gehalten. Danach wurden 100 g Wasser zugegeben und die Mischung auf 65°C erwärmt. Daraufhin wurde weitere 0,25 g Ammoniumpersulfat zugegeben und die Reaktionstemperatur für zusätzliche 60 Minuten konstant gehalten. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser zu einer Feststoffkonzentration von 20% verdünnt und auf Raumtemperatur gekühlt. Die durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmte Polymerisationsumwandlung erreichte 97,5%. Die relative Viskosität einer 1%igen Lösung des isolierten Polymers in 1N NaCl wurde zu 8,54 bestimmt.

Beispiele 2–5

Es wurde dasselbe Verfahren wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei verschiedene Polyaminverbindungen benutzt wurden. Die folgenden Polyaminverbindungen wurden verwendet:

Beispiel 2: — Copolymer aus DADMAC und Diallyl-Methyl-Amin mit 10 Mol-% an Amingruppen (DADMAC-DAMA)

Beispiel 3: — Copolymer aus DADMAC und Dimethylaminopropyl-Methacrylamid mit 8 Mol-% an Amingruppen (DADMACDMPMAA)

Beispiel 4: — alternierendes Copolymer aus N-Butyl-Maleinsäure und Diallyl-Methyl-Amin (BUMASDAMA)

Beispiel 5: — Poly-DADMAC, das 3 Mol-% an Triethanol-Amineinheiten enthält (DADMACTEA).

Es wurde dieselbe Initiatorkonzentration (0,02 mol/l) benutzt und unter Berücksichtigung, daß die anfänglichen Reaktionsmischungen in den verschiedenen Versuchen unterschiedlich sind, wurden die Mengen an zugegebenem Wasser an die Bedingung des Beispiels 1 angepaßt.

Die Ergebnisse dieser Polymerisationsbeispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

DADMAC-Polymerisation mit unterschiedlichen Polyaminverbindungen

Polyamin	Menge/g	Umwandlung/%	rel. Viskosität
DADMACDAMA	59 (50% fest)	96,5	4,42
DADMACDMAPMAA	150 (25% fest)	96	5,62
BUMASDAMA	9,8 (50% fest)	98,5	7,82
DADMACTEA	233 (40% fest)	98	6,95

Beispiel 6

In einem 1 l Glasreaktor, der mit einem Drehrührer versehen ist, wurden 400 g an 60%iger DADMAC-Lösung mit 450 g einer 40%igen Lösung von DADMACTEA gemischt. Nachdem für 30 Minuten mit Stickstoffgas durchgeblasen wurde, wurde die Mischung durch Zugabe von Ätznatron auf pH 9 eingestellt und es wurden 0,02 mol/l Ammoniumpersulfat bei einer Rührergeschwindigkeit von 30 min^{-1} zugegeben. Wenn durch die Zunahme der Viskosität der Reaktionsmischung aufgrund der fortschreitenden Polymerisationsumwandlung das Rührerdrehmoment 1000 mNm erreichte, wurden 40 g Wasser zu der Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktion wurde unter diesen Bedingungen bis zu dem Zeitpunkt, an dem das Rührerdrehmoment wieder 1000 mNm erreichte, fortgesetzt. Es folgte eine weitere Wasserzugabe von 40 g. Es wurden insgesamt sechs derartige Zyklen durchgeführt. Nach der letzten Wasserzugabe wurde der Grenzwert des Rührerdrehmoments nicht mehr erreicht und nach einer Reaktionszeit von acht Stunden wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von 160 g Wasser auf 30% verdünnt, auf 65°C erwärmt und es wurden weitere $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Ammoniumpersulfat hinzugefügt. Die Reaktion wurde für weitere 60 min aufrechterhalten, bevor die Polymerlösung auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Es ergab sich eine Polymerisationsumwandlung von 98,5% (durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt) und die Viskositätsmessung der 1%igen Lösung des isolierten Polymers in 1N NaCl ergab eine relative Viskosität von 10,02.

Beispiele 7 und 8

Die Beispiele beschreiben die fortschreitende Verzweigung der makromolekularen Ketten während der Polymerisationsumwandlung und den Einfluß des Amin-Persulfat-Verhältnisses auf die Kettenverzweigung.

Die Polymerisation wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Polyaminverbindung wurde ein alternierendes Copolymer auf Morpholin-Maleinsäure und Diallyl-Methylamin benutzt. Die Konzentration des Ammoniumpersulfat wurde zu $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ in beiden vergleichenden Experimenten gewählt, die Polyaminkonzentration jedoch wurde verändert. Im Beispiel 7 wurden $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ der Polyaminverbindung und im Beispiel 8 $7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ benutzt. Zu den Zeitpunkten, an denen die Polymerisationsumwandlungen beider Experimente vergleichbar blieben, wurden Proben der laufenden Polymerisationen gezogen. Die Werte der Polymerisationsumwandlungen, die intrinsischen Viskositäten und die ermittelten stöchiometrischen Koeffizienten der Symplextitation mit Polyacrylsäure sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Polymerisationsergebnisse der DADMAC-Polymerisation mit N-Morpholin-Maleinsäure als polymere Aminverbindung

Polymeri- sations- beispiel	Polymeri- sations- umwandlung/%	Intrinsische Viskosität / dl/g	Stöchiome- trische Ko- effizienten
Beispiel 7	16	1,239	0,68
	41,5	1,300	0,70
	95	1,380	1,60
Beispiel 8	23	0,942	0,72
	43	1,148	1,02
	96,5	1,394	2,12

Die Werte des stöchiometrischen Koeffizienten in der letzten Spalte der Tabelle, der aus dem Verhältnis der anionischen zu kationischen Ladungskonzentrationen durch Titrationen der Polymerproben mit Natriumpolyacrylat bestimmt wurden, zeigt den zunehmenden Grad der Verzweigung mit fortschreitender Polymerisationsumwandlung. Die höheren Werte dieses Verhältnisses können durch eine verringerte Zugänglichkeit der kationischen Ladung in stärker verzweigten Strukturen erklärt werden. Dieselbe Situation wird beobachtet, wenn man die Werte des Beispiels 8 mit den Werten des Beispiels 7 vergleicht.

Beispiele 9—12

Die Beispiele 9—12 zeigen den Einfluß der Aminkonzentration auf die Polymerisationsergebnisse. Als polymere Aminverbindung wurde ein Copolymer aus Acrylamid und Dimethylaminopropyl-Methacrylamid mit 10 Mol-% an Amineinheiten in der Polymerkette benutzt. Die Konzentration an Ammoniumpersulfat betrug $2,5 \times 10^{-2}$ mol/l und die Polymerisation wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Tabelle 3 enthält die Polymerisationsergebnisse.

Tabelle 3

Polymerisation von DADMAC mit Polyacrylamid-co-Dimethylaminopropyl-Methacrylamid

Beispiel	[Polyamin]/mol $\times 10^{-1}$	Umwandlung/ %	Intrinisi- sche Vis- kosität/ dl $\times g^{-1}$
Beispiel 9	0.01	88,5	0,896
Beispiel 10	0,025	93	1,165
Beispiel 11	0,04	94,5	1,282
Beispiel 12	0,07	97,5	1,374

Die Werte der Tabelle 3 verdeutlichen die ansteigende Tendenz sowohl der Polymerisationsumwandlung als auch der intrinsischen Viskosität, die mit einem Überschuß an Polyamin verbunden ist, im Vergleich zur Persulfatkonzentration.

Beispiele 13—16

In den folgenden vergleichenden Beispielen wird der Einfluß der Persulfatkonzentration auf die Polymerisationsergebnisse der DADMAC-Polymerisation gezeigt. Als polymere Aminverbindung wurde ein DADMAC-Copolymer mit 11,6 Mol-% an Dimethylaminopropyl-Methacrylamideinheiten benutzt. Die Konzentration der Amingruppen in der Reaktionsmischung wurde zu $2,5 \times 10^{-2}$ mol/l gewählt und die Polymerisation wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

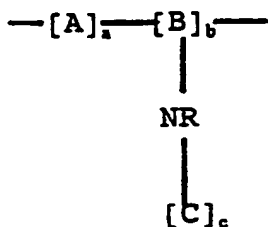
Polymerisation von DADMAC mit DADMAC-Dimethylaminopropyl-Methacrylamid

Beispiel	[Persulfat]/ mol/l	Umwandlung/ %	Intrinsische Viskosität/ dl/g
Beispiel 13	0,01	85,6	1,256
Beispiel 14	0,025	90,2	1,153
Beispiel 15	0,04	92,5	1,062
Beispiel 16	0,07	92,7	0,689

Aus den Werten der Tabelle 4 ist der nachteilige Einfluß der ansteigenden Persulfatkonzentration auf den Polymerisationsvorgang bezüglich der Viskositäten offensichtlich.

Patentansprüche

1. Kammartig verzweigte Polyammoniumsalze mit hohem Molekulargewicht, die auf ungesättigten, quaternären Ammoniumverbindungen und geeigneten, linearen, Amingruppen enthaltenden Präpolymeren beruhen, wobei die Präpolymere das Rückgrat darstellen und das Ammoniumsalz die Seitenketten bildet, gekennzeichnet durch die folgende allgemeine Formel



2. Polyammoniumsalze nach Anspruch 1, wobei die Copolymere aus 0,1—30 Mol-% der Präpolymersequenz $\text{---[A]_a---[B---NR]_b---}$ als Rückgratkette und 70—99,9 Mol-% der quaternären Ammoniumeinheiten ---[C]_c als Kettenelemente der anhängenden Seitenketten besteht und wobei die Summe der Molanteile des Präpolymers und des Ammoniumsalzes in jedem Fall 100 Mol-% beträgt.

3. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kammartige Polyammoniumsalz ein Molekulargewicht $> 100\,000$ und vorzugsweise $> 250\,000$ g/mol besitzt.

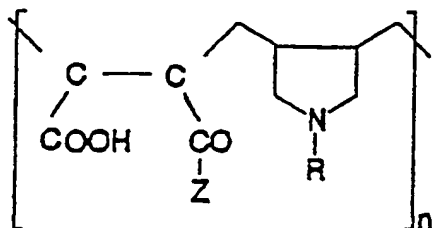
4. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche, kammartige, kationische Polyelektrolyt mit hohem Molekulargewicht durch eine freiradikalische Polymerisation der ungesättigten Ammoniumverbindung erhalten wird, wobei ein besonderes Initiationssystem benutzt wird, bei dem das Amineinheiten enthaltende Präpolymer Teil des Initiationssystems ist.

5. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das ungesättigte quaternäre Ammoniumsalz ein Diallyl-Dimethyl-Ammoniumsalz, vorzugsweise Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid ist.

6. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymere makromolekulare Verbindungen verwendet werden, die aus 1 — 100 Mol-% Aminfunktionen enthaltenden Ketten-einheiten bestehen.

7. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekulargewichte der Aminpräpolymere zwischen 10 000 und 100 000 g/mol liegen.

8. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymer reguläre Polyampholyte verwendet werden, die auf Maleinsäurederivaten und Diallyl-Amin-Verbindungen beruhen, und durch die folgende allgemeine Formel beschrieben

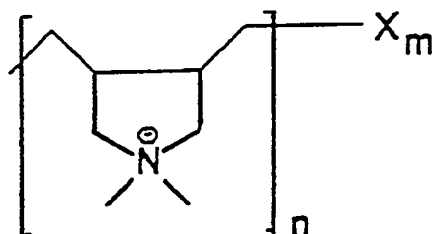


mit Z = —OH, —NRR1 und

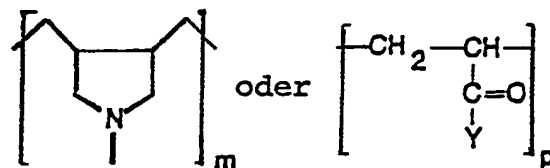
R = H, oder Alkyl-

R1 = H, Alkyl- oder Aryl-

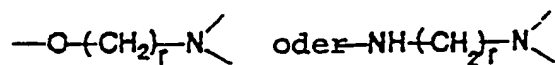
9. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymer Copolymere verwendet werden, die aus Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid und einer geeigneten polymerisierbaren Aminverbindung bestehen, und durch die folgende allgemeine Formel beschrieben



mit X =

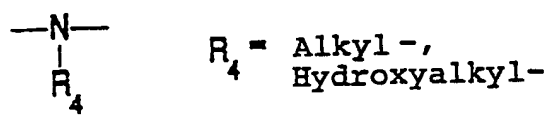
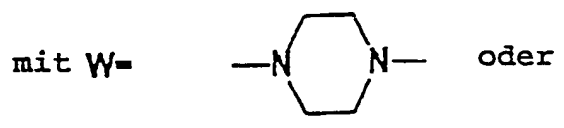
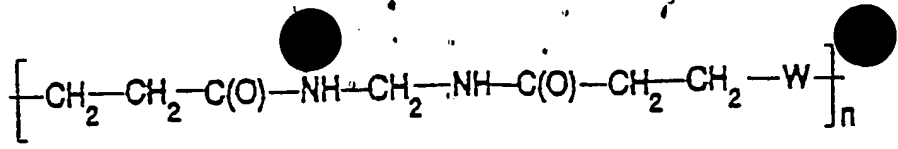


und Y =



r = 2 oder 3

10. Polyammoniumsalze nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymer Polyamidamine verwendet werden, die auf Bisacrylderivaten und primären Aminen oder sekundären Diaminen beruhen, und durch die allgemeine Formel beschrieben



11. Polyammoniumsalze nach den Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymer Copolymere benutzt werden, die aus Acrylamid und einer geeigneten polymerisierbaren Aminverbindung bestehen. Die polymerisierbare, ungesättigte Aminverbindung ist ein Diallyl-Aminderivat, ein Dialkyl-Aminoethyl-Methacrylat, ein Dialkyl-Aminoethyl-Acrylat, ein Dialkyl-Aminopropyl-Methacrylamid oder ein Dialkyl-Aminopropyl-Acrylamid.

12. Polyammoniumsalze nach den Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Präpolymer ein DADMAC-Polymer mit 0,5—5 Mol-% Triethanolamineinheiten in der Polymerkette benutzt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.